

Rec'd PCT/PTO 25 FEB 2005

PCT/JP03/10962

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.08.03

10/525654

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 3 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 5 5 9 7 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 5 5 9 7 3]

出 願 人 浜 松 ホ ト ニ ク ス 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

REC'D 17 OCT 2003

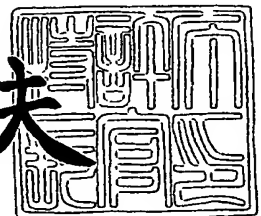
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 2002-0479

【提出日】 平成14年 8月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B02C 19/00

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県浜松市市野町 1 1 2 6 番地の 1 浜松ホトニクス株式会社内

【氏名】 川上 友則

【発明者】

【住所又は居所】 中国, ハウペイ プロヴァンス, ウハンシティ
, ツウツァイ ブロック 8 ス ビルディング 2
- 4 - 6

【氏名】 李 博

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県浜松市市野町 1 1 2 6 番地の 1 浜松ホトニクス株式会社内

【氏名】 平松 光夫

【特許出願人】

【識別番号】 000236436

【氏名又は名称】 浜松ホトニクス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088155

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100089978

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩田 辰也

【選任した代理人】

【識別番号】 100092657

【弁理士】

【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100107191

【弁理士】

【氏名又は名称】 長濱 範明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014708

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ナノ粒子の製造方法及び製造装置、並びにナノ粒子の保存方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 懸濁粒子で懸濁された被処理液のレーザ光照射部位にレーザ光を照射することにより前記レーザ光照射部位における前記懸濁粒子を粉碎してナノ粒子を製造するナノ粒子製造工程を含むナノ粒子の製造方法において、

前記レーザ光照射部位にレーザ光を照射する前に、前記被処理液の前記レーザ光照射部位を冷却することを特徴とするナノ粒子の製造方法。

【請求項 2】 前記ナノ粒子製造工程の後に、前記レーザ光照射部位を急冷凝固させる急冷凝固工程を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載のナノ粒子の製造方法。

【請求項 3】 前記急冷凝固工程において、前記レーザ光照射部位の凝固進行速度がナノ粒子のブラウン運動速度よりも速い冷却速度で急冷凝固することを特徴とする請求項 2 に記載のナノ粒子の製造方法。

【請求項 4】 前記ナノ粒子製造工程の前に、前記被処理液を冷却凝固させて凝固体を得る冷却凝固工程と、

前記凝固体の前記レーザ光照射部位に解凍用レーザ光を照射し、前記レーザ光照射部位を解凍させる解凍工程と、

前記レーザ光照射部位に光捕捉用レーザ光を照射し、前記光捕捉用レーザ光の光捕捉作用により前記懸濁粒子を前記レーザ光照射部位の中心に集める光捕捉工程と、

を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載のナノ粒子の製造方法。

【請求項 5】 前記ナノ粒子製造工程の後に、前記解凍用レーザ光、前記光捕捉用レーザ光及び前記ナノ粒子製造用レーザ光の照射を止めるレーザ照射停止工程を更に含むことを特徴とする請求項 4 に記載のナノ粒子の製造方法。

【請求項 6】 懸濁粒子で懸濁された被処理液のレーザ光照射部位にナノ粒子製造用レーザ光を照射することにより前記レーザ光照射部位における前記懸濁粒子を粉碎してナノ粒子を製造するナノ粒子の製造装置において、

前記被処理液を収容する処理チャンバと、

前記被処理液の前記レーザ光照射部位に前記ナノ粒子製造用レーザ光を照射するナノ粒子製造用レーザ装置と、

前記被処理液のレーザ光照射部位を冷却することが可能な温度調整装置と、を備えることを特徴とするナノ粒子の製造装置。

【請求項 7】 前記レーザ光照射部位が前記被処理液の冷却凝固により凝固体とされる時に前記レーザ光照射部位に解凍用レーザ光を照射して前記レーザ光照射部位を解凍する解凍用レーザ装置と、

前記レーザ光照射部位に光捕捉用レーザ光を照射し、前記懸濁粒子を前記レーザ光照射部位の中心に集める光捕捉用レーザ装置と、を更に備えることを特徴とする請求項 6 に記載のナノ粒子の製造装置。

【請求項 8】 ナノ粒子が懸濁された被処理液を固相状態で保存することを特徴とする、ナノ粒子の保存方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ナノ粒子の製造方法及び製造装置並びにナノ粒子の保存方法に係り、より詳しくは、懸濁粒子で懸濁された被処理液のレーザ光照射部位にレーザ光を照射することによりレーザ光照射部位における懸濁粒子を粉碎してナノ粒子を製造するナノ粒子の製造方法及び製造装置並びにナノ粒子の保存方法に関する。

【0002】

【従来技術】

ナノ粒子化は、極端な表面積の増大をもたらす。このため、ナノ粒子とその周囲との反応性が高まり、且つ物質固有の性質が出現しやすくなる。また、粒子が難溶性・不溶性の物質である場合、そのナノ粒子化によりナノ粒子を溶媒中に擬似的に可溶化した状態（ナノ粒子が溶媒中に懸濁している状態であるが、光散乱がないため擬似的に可溶化しているように見える状態）にすることもできる。

【0003】

このため、ナノ粒子化の技術は、新しい物質の調合方法を提供できる可能性があり、幅広い分野での応用が期待される。

【0004】

このようなナノ粒子化方法として、従来、特開2001-113159号公報に開示されるものが知られている。同公報には、有機化合物を溶媒中に分散させた後、レーザ光を照射することによって、この有機化合物の微粒子（ナノ粒子）を得るナノ粒子化方法が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記従来の公報に記載のナノ粒子化方法は、ナノ粒子化の効率が未だ十分でないという課題を有していた。

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、高効率なナノ粒子化を実現できるナノ粒子の製造方法及び製造装置並びにナノ粒子の保存方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、レーザ光照射部位を冷却してレーザ光を照射することによりナノ粒子化の効率が非常に上がることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち本発明は、懸濁粒子で懸濁された被処理液のレーザ光照射部位にレーザ光を照射することによりレーザ光照射部位における懸濁粒子を粉碎してナノ粒子を製造するナノ粒子製造工程を含むナノ粒子の製造方法において、レーザ光照射部位にレーザ光を照射する前に、被処理液のレーザ光照射部位を冷却することを特徴とする。

【0009】

この発明によれば、被処理液が冷却されることにより、各懸濁粒子が全体にわたって冷却される。この冷却された被処理液のレーザ光照射部位にレーザ光を照射すると、レーザ光照射部位における懸濁粒子の表面でレーザ光が吸収される。このとき、被処理液は冷却されているため、レーザ光照射部位においては、懸濁

粒子の内部と表面、及び懸濁粒子の表面と被処理液との間に顕著な温度差が生じる。従って、懸濁粒子が容易に粉碎されて高効率なナノ粒子化が行われる。

【0010】

上記発明は、上記ナノ粒子製造工程の後に、レーザ光照射部位を急冷凝固させる急冷凝固工程を更に含むことが好ましい。

【0011】

ナノ粒子は通常、活性を有している。このため、ナノ粒子製造後にこれを放置すれば、ナノ粒子の凝集が起こる。本発明によれば、ナノ粒子製造後にレーザ光照射部位を急冷凝固することにより、ナノ粒子の凝集を十分に防止することができる。製造されたナノ粒子を長期間にわたって保存することができる。

【0012】

上記急冷凝固工程において、前記レーザ光照射部位の凝固進行速度がナノ粒子のブラウン運動速度よりも速い冷却速度で急冷凝固することが好ましい。凝固進行速度がナノ粒子のブラウン運動速度以下では、凝固していない液相中でナノ粒子が凝集する傾向がある。この現象は、ナノ粒子が凝固した固相中に取り込まれる確率が低くなることに起因する。

【0013】

上記発明は、被処理液を冷却凝固させて凝固体を得る冷却凝固工程と、凝固体のレーザ光照射部位に解凍用レーザ光を照射し、レーザ光照射部位を解凍させる解凍工程と、レーザ光照射部位に光捕捉用レーザ光を照射し、光捕捉用レーザ光の光捕捉作用により懸濁粒子をレーザ光照射部位の中心に集める光捕捉工程とをナノ粒子製造工程の前に更に含むことが好ましい。

【0014】

この発明によれば、被処理液が冷却凝固されて凝固体とされた後、この凝固体のレーザ光照射部位に解凍用レーザ光が照射される。これにより凝固体においてレーザ光照射部位のみが解凍される。この状態で、レーザ光照射部位に光捕捉用レーザ光を照射すると、光捕捉用レーザ光の光捕捉作用により、懸濁粒子がレーザ光照射部位の中心に集められ、レーザ光照射部位の中心における懸濁粒子の密度が高くなる。このとき、レーザ光照射部位の中心は通常、レーザ光の強度が大

きくなっている。このため、レーザ光照射部位にナノ粒子製造用レーザ光を照射すると、より高効率なナノ粒子化が行われる。

【0015】

また本発明は、懸濁粒子で懸濁された被処理液のレーザ光照射部位にレーザ光を照射することによりレーザ光照射部位における懸濁粒子を粉碎してナノ粒子を製造するナノ粒子の製造装置において、被処理液を収容する処理チャンバと、被処理液のレーザ光照射部位に前記ナノ粒子製造用レーザ光を照射するナノ粒子製造用レーザ装置と、被処理液を冷却することが可能な温度調整装置とを備えることを特徴とする。

【0016】

この装置の発明によれば、上記ナノ粒子の製造方法の発明を有効に実施できる。すなわちこの装置の発明によれば、温度調整装置により被処理液が低温とされることで、各懸濁粒子が全体にわたって冷却される。そして、ナノ粒子製造用レーザ装置により被処理液のレーザ光照射部位にナノ粒子製造用レーザ光を照射すると、レーザ光照射部位において、主として懸濁粒子の表面でナノ粒子製造用レーザ光が吸収される。このとき、被処理液は冷却されているため、レーザ光照射部位において、懸濁粒子の内部と表面、及び懸濁粒子の表面と被処理液との間に顕著な温度差が生じる。従って、懸濁粒子が容易に粉碎されて高効率なナノ粒子化が行われる。

【0017】

上記装置の発明は、レーザ光照射部位が被処理液の冷却凝固により凝固体とされる時にレーザ光照射部位に解凍用レーザ光を照射し、レーザ光照射部位を解凍する解凍用レーザ装置と、レーザ光照射部位に光捕捉用レーザ光を照射し、懸濁粒子をレーザ光照射部位の中心に集める光捕捉用レーザ装置とを更に備えることが好ましい。

【0018】

この場合、温度調整装置により被処理液が冷却凝固されて凝固体とされ、解凍用レーザ装置により凝固体におけるレーザ光照射部位に解凍用レーザ光が照射される。これにより凝固体においてレーザ光照射部位のみが解凍される。この状態

で、光捕捉用レーザ装置により、レーザ光照射部位に光捕捉用レーザ光を照射すると、懸濁粒子がレーザ光の光捕捉作用によりレーザ光照射部位の中心に集められ、レーザ光照射部位の中心における懸濁粒子の密度が高くなる。このとき、レーザ光照射部位の中心は通常、レーザ光の強度が大きくなっている。このため、ナノ粒子製造用レーザ装置により、レーザ光照射部位にナノ粒子製造用レーザ光を照射すると、より高効率なナノ粒子化が行われる。

【0019】

また本発明は、ナノ粒子が懸濁された被処理液を固相状態で保存することを特徴とするナノ粒子の保存方法である。この保存方法によれば、ナノ粒子が懸濁された状態を長期間保存することが可能となる。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0021】

図1は、本発明に係るナノ粒子の製造装置の第1実施形態を示す概略図である。図1に示すように、ナノ粒子の製造装置1は、懸濁粒子で懸濁された被処理液8を収容する処理チャンバ2と、処理チャンバ2内の被処理液8を室温以下の低温まで冷却することが可能であり且つ被処理液8を急冷することが可能な恒温装置（温度調整装置）3と、処理チャンバ2内の被処理液8を攪拌する攪拌装置（図示せず）を備えている。またナノ粒子の製造装置1は、処理チャンバ2のレーザ光照射部位2aにナノ粒子製造用レーザ光9を照射し、懸濁粒子を粉碎してナノ粒子を製造するナノ粒子製造用レーザ装置5と、恒温装置3及びレーザ装置5を制御する制御装置6を備えている。なお、被処理液8としては、例えば水にバナジルフタロシアニン（以下、「VOPc」という）粒子を懸濁させたものが用いられる。

【0022】

処理チャンバ2は、ナノ粒子製造用レーザ装置5から出射されるレーザ光9の波長に対して透明な材質のもの、例えば石英などが用いられる。攪拌装置は、例えばマグネットスターラと、攪拌子とで構成される。また恒温装置3としては、

例えば、ペルチェ素子を利用した冷却装置や液体窒素を利用した急冷装置等を使用することが好適である。

【0023】

ナノ粒子製造用レーザ装置5は、400～180nmの波長のレーザ光を射出するものであることが好ましい。波長が400nmより長いと、ナノ粒子化の効率が低下する傾向があり、180nmより短いと、レーザ照射の光エネルギーが溶媒、例えば水に吸収される傾向がある。ナノ粒子製造用レーザ装置5はレーザ光源を備えている。レーザ光源として例えばNd:YAGレーザが用いられる場合、Nd:YAGレーザの基本波長が1064nmであるため、この光を第3高調波の光（波長355nm）に変換すべく、レーザ装置5は、非線形光学結晶KDPを含む高調波ユニットを更に備える必要がある。なお、レーザ光源として、エキシマーレーザ（193nm、248nm、308nm、351nm）や窒素レーザ（337nm）を用いることも可能である。

【0024】

制御装置6は、例えば恒温装置3の温度が所定値以下となった場合にレーザ装置5を作動させるように制御し、恒温装置3の温度が所定値を超える場合にレーザ装置5を停止するように、高効率のナノ粒子化処理を常に維持できるよう被処理液の温度制御、レーザ照射有無の制御、照射時間等の制御を行う。

【0025】

次に、上記ナノ粒子の製造装置1を用いたナノ粒子の製造方法について説明する。

【0026】

まずナノ粒子化すべき懸濁粒子で懸濁された被処理液8を処理チャンバ2内に投入する。そして、攪拌装置により被処理液8を攪拌する。これにより、被処理液8における懸濁粒子の懸濁状態が維持される。

【0027】

次に、恒温装置3により被処理液8を冷却する。これにより、各懸濁粒子が全体にわたって冷却される。このとき、被処理液8は、室温以下、好ましくは10℃以下まで低温化される。

【0028】

温度が所定の温度以下まで低下したら、制御装置 6 によりレーザ装置 5 を作動し、レーザ装置 5 からのレーザ光 9 を、処理チャンバ 2 内に収容された被処理液 8 のレーザ光照射部位 2 a に照射する（ナノ粒子製造工程）。このとき、レーザ光照射部位 2 a においては、主として懸濁粒子の表面でレーザ光が吸収される。このとき、被処理液は所定の温度以下の低温とされているため、懸濁粒子の内部と表面、及び懸濁粒子の表面と被処理液との間に顕著な温度差が生じる。従って、懸濁粒子が容易に粉碎され、高効率なナノ粒子化が実現される。

【0029】

こうしてナノ粒子が生成されると、ナノ粒子は光を散乱しにくくなるため、ナノ粒子化が進むにつれて、擬似的可溶化状態、すなわち透明な状態となっていく。このため、ナノ粒子の生成は、被処理液の透明度によって判別することが可能である。

【0030】

またパルスの繰り返し周波数は、処理効率を考慮すると高い繰り返し周波数が好ましいが、高い周波数では被処理液を加熱するため、恒温装置の性能を維持できる範囲の加熱エネルギーになるようなパルスの繰り返し周波数にする必要がある。

【0031】

上記のようにして生成されたナノ粒子は通常、活性を有している。このため、ナノ粒子生成後にレーザ装置 5 を停止し、この状態でしばらく放置すると、ナノ粒子が凝集を起こしてしまう。そこで、ナノ粒子の凝集を阻止し、ナノ粒子の分散状態を保持する必要がある。

【0032】

このためには、ナノ粒子生成後に、恒温装置 3 により被処理液 8 を急冷凝固する（急冷凝固工程）。これにより、ナノ粒子の懸濁状態を長時間にわたって保持することができる。

【0033】

ここで、急冷とは、レーザ光照射部位の凝固進行速度がナノ粒子のブラウン運動速度よりも速い速度で被処理液を冷却する状態を示している。この状態を満た

さない緩やかな冷却凝固では、ナノ粒子が凝固した固相中に取り込まれる確率が低くなり、よって凝固していない液相中で凝集する傾向がある。

【0034】

ナノ粒子を保存する場合は、急冷凝固した後、被処理液 8 の凝固点以下の温度に保持すればよい。すなわち被処理液 8 を固相状態にして保持すればよい。従って、急冷凝固した後は、通常の冷凍庫に保管すれば十分である。これによりナノ粒子を、長期間にわたって懸濁された状態で保存することができる。

【0035】

次に、本発明のナノ粒子製造装置の第 2 実施形態について説明する。

【0036】

図 2 は、本発明に係るナノ粒子製造装置の第 2 実施形態を示す概略図である。図 2 に示すように、本実施形態のナノ粒子製造装置 10 は、第 1 に、処理チャンバ 2 を移動させる XYZ ステージ 1.1 と、処理チャンバ 2 内における被処理液 8 が凝固体とされた時にその凝固体におけるレーザ光照射部位 2 a を解凍する溶解用レーザ装置 12 と、解凍されたレーザ光照射部位 2 a の中心に、レーザ光の光捕捉作用により懸濁粒子を集める光捕捉用レーザ装置 13 と、解凍用レーザ装置 12、光捕捉用レーザ装置 13 及びナノ粒子製造用レーザ装置 5 からの各レーザ光を被処理液の同一部位に照射する光学系 16 とを更に備える点で第 1 実施形態のナノ粒子製造装置 1 と相違する。

【0037】

ここで、解凍用レーザ装置 12 としては、被処理液もしくは懸濁粒子において吸収のある波長のレーザ光を出射するものが好ましい。例えば懸濁粒子が VOPc である場合、VOPc は、500～900 nm の波長域の光を吸収するため、解凍用レーザ装置 12 としては、例えばアルゴンイオンレーザ（488 nm、514 nm）が用いられる。また光捕捉用レーザ装置 13 としては、被処理液もしくは懸濁粒子において吸収の無い波長のレーザ光を出射するものが好ましい。例えば懸濁粒子が VOPc である場合、VOPc は、500～900 nm の波長域の光を吸収するため、光捕捉用レーザ装置 13 としては、例えば YAG レーザ（1064 nm）が用いられる。

【0038】

またナノ粒子製造用レーザ装置5と処理チャンバ2のレーザ光照射部位2aとを結ぶ線上、すなわち光軸17上には、光学系16として、例えば第1ハーフミラー14及び第2ハーフミラー15が配置されている。そして、解凍用レーザ装置12から出射される溶解用レーザ光は、第1ハーフミラー14で反射され、ナノ粒子製造用レーザ装置5の光軸17を通り、上記レーザ光照射部位2aと同一部位に照射されるようになっている。また光捕捉用レーザ装置13から出射される光捕捉用レーザ光も、第2ハーフミラー15で反射され、ナノ粒子製造用レーザ装置5の光軸17を通り、上記レーザ光照射部位2aと同一部位に照射されるようになっている。

【0039】

更に、ナノ粒子製造装置10においては、XYZステージ11を動かすことで、処理チャンバ2におけるレーザ光照射部位2aを自由に変更することができる。

【0040】

第2に、ナノ粒子製造装置10は、制御装置6が、恒温装置3及びXYZステージ11に連動してナノ粒子製造用レーザ装置5、解凍用レーザ装置12及び光捕捉用レーザ装置13を制御する点でも第1実施形態のナノ粒子製造装置1と相違する。

【0041】

本実施形態のナノ粒子製造装置10においては、以下のようにして懸濁粒子のナノ粒子化を行う。

【0042】

すなわちまずXYZステージ11を動かして処理チャンバ2におけるレーザ光照射部位2aを決定する。レーザ照射部位2aは、図3に示すように、レーザ光が通過する領域である。次に、恒温装置3により被処理液8の全体を冷却凝固して凝固体とする（冷却凝固工程）。この後は、この温度を保持する。

【0043】

続いて、解凍用レーザ装置12を作動し、解凍用レーザ光を出射する。すると

、解凍用レーザ光は、第1ハーフミラー14で反射されて凝固体におけるレーザ光照射部位2aに照射される。これにより、レーザ光照射部位2aにおける被処理液8若しくは懸濁粒子によって解凍用レーザ光が吸収され、熱が発生し、この熱によりレーザ光照射部位2aが解凍される（解凍工程）。

【0044】

次に、解凍用レーザ装置12を作動したまま、光捕捉用レーザ装置13を作動し、光捕捉用レーザ光を出射する。すると、光捕捉用レーザ光は、第2ハーフミラー15で反射された後、レーザ光照射部位2aに照射される（光捕捉工程）。このとき、解凍されたレーザ照射部位2aに存在する大粒径の懸濁粒子が光捕捉用レーザ光の光捕捉作用により光軸（レーザ照射部位の中心）17上に集まる。光捕捉作用は、大粒径の粒子ほど大きく、これにより大粒径粒子の光軸17上への選択的配置が可能になる。よって、レーザ光照射部位2aの光軸17上における懸濁粒子の密度が高くなる。このような技法は、レーザ照射部位以外の部分で生じるナノ粒子同士の凝集を阻止するとともに、局所部位のみの解凍であるために比較的簡単に冷却処理できるメリットがある。

【0045】

最後に、解凍用レーザ装置12及び光捕捉用レーザ装置13を作動したまま、ナノ粒子製造用レーザ装置5を作動させる。すると、ナノ粒子製造用レーザ光は、第1ハーフミラー14及び第2ハーフミラー15を順次透過してレーザ光照射部位に照射される（ナノ粒子製造工程）。このとき、レーザ光照射部位2aにおける懸濁粒子が高密度状態となっている。またレーザ光照射部位の中心は通常、レーザ光の強度が大きくなっている。このため、ナノ粒子製造用レーザ装置5により、レーザ光照射部位2aにナノ粒子製造用レーザ光を照射すると、より高効率の光粉碎が実現できる。

【0046】

ナノ粒子化処理後は、解凍用レーザ装置12、光捕捉用レーザ装置13及びナノ粒子製造用レーザ装置5によるレーザ光の照射を止める（レーザ照射停止工程）。これにより、解凍していた部分の冷却が始まり、局所であるために自然と急冷凝固する。これにより、この凝固体を被処理液の凝固点以下の低温で保持する

ことで、ナノ粒子の懸濁状態を長時間にわたって保持できる。

【0047】

本発明は、前述した第1及び第2実施形態に限定されるものではない。例えば上記実施形態では、懸濁粒子として有機化合物であるVOPcが用いられているが、懸濁粒子は、VOPcに限らず、他の有機化合物であってもよい。他の有機化合物としては、例えば不溶性薬剤であるイブプロフェン (ibuprofen)、クロベタゾンブチレート (clobetasone butyrate) 等が挙げられる。

【0048】

また上記実施形態では、VOPcを懸濁させる溶媒として水を用いているが、懸濁粒子と溶媒はこれらの組合せに限定されるものではなく、懸濁粒子が溶媒に懸濁される組合せであればよい。

【0049】

更に、上記実施形態においては、被処理液にナノ粒子製造用レーザ光を照射する前に、界面活性剤（例えば、イオン性界面活性剤としてSDS、イオン化しない非イオン性界面活性剤としてIgepal、医薬品への添加が認められているTweenなど）を添加することが好ましい。この場合、ナノ粒子製造用レーザ光を被処理液に照射する時により高効率なナノ粒子化が行われる。またレーザ光照射後は、生成されたナノ粒子同士の凝集が十分に阻止される。

【0050】

また上記実施形態では、保存されるナノ粒子として、上記ナノ粒子の製造方法で製造されたナノ粒子が用いられているが、本発明のナノ粒子の保存方法で保存されるナノ粒子は、上記ナノ粒子の製造方法で製造されたナノ粒子にのみ限定されるものではなく、上記ナノ粒子の製造方法以外の製造方法で製造されたナノ粒子であってもよい。

【0051】

次に、実施例により、本発明の内容をより具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0052】

【実施例】**実施例 1****【0053】**

VOPc の粉体を水中に懸濁したサンプル溶液 (VOPc : 0.5 mg/ml) を 10 mm × 10 mm × 40 mm の石英角セルに 3 ml 分注した後、恒温装置 (HITACHI 製 131-0040 温度表示付恒温セルホルダ) を用いて、サンプル溶液を 5℃ まで低下させた。

【0054】

そして、Nd:YAG レーザの 3 倍高調波 (80 mJ/cm² Pulse、FWHM = 4 ns、20 Hz) を、サンプル溶液に 15 分間照射した。その結果、サンプル溶液全体が透明となった。このため、VOPc のナノ粒子化が進行し、ナノ粒子の擬似的可溶化が起こったものと考えられる。

【0055】

そこで、レーザ光照射後のサンプル溶液の吸光度を、吸光度測定装置により測定した。結果を図 4 に示す。図 4 に示すように、吸光度は、VOPc の吸収波長である 500 ~ 900 nm 付近で顕著に大きくなっていることが分かった。被処理液中に懸濁されている VOPc 粒子が微細化すると、表面積の増大により粒子固有の光吸収は大きくなることから、光照射処理によりナノ粒子が効率よく生成されていることが分かる。なお、4 つの吸光度曲線のうち最も下にある吸光度曲線は、レーザ光照射前のものである。

【0056】

次に、サンプル溶液においてナノ粒子の擬似的可溶化状態を保持するため、恒温装置によりサンプル溶液の凝固進行速度がナノ粒子のブラウン運動速度よりも速くなるように液体窒素による急冷を行った。その結果、サンプル溶液は、透明のまま凝固していた。このことから、このような急冷を行うことにより、ナノ粒子の擬似的可溶化状態が保持され、ナノ粒子の凝集が十分に防止できたものと考えられる。

【0057】

なお、本実施例でレーザ光照射したサンプル溶液を、通常の冷蔵庫に入れて冷

却したところ、凝固体—被処理液間の界面において不透明な箇所が確認され、せっかく得られたナノ粒子擬似的可溶化状態が大きく損なわれた。このことから、通常の冷却では、被処理液の凝固進行速度がナノ粒子のブラウン運動速度よりも遅く、ナノ粒子が凝固した固相中に取り込まれる確率が低くなり、凝固していない液相中でナノ粒子の凝集が生じてしまうものと考えられる。

【0058】

比較例 1

サンプル溶液の温度を 35℃にした以外は実施例 1 と同様にして VOPc をナノ粒子化した。そして、実施例 1 と同様にしてサンプル溶液の吸光度を測定した。結果を図 4 に示す。図 4 に示すように、吸光度は、実施例 1 に比べてかなり低くなっていることが分かる。このことから、光照射処理後のナノ粒子の生成効率は不十分であると考えられる。

【0059】

比較例 2

サンプル溶液の温度を 70℃に加熱した以外は実施例 1 と同様にして VOPc をナノ粒子化した。そして、実施例 1 と同様にしてサンプル溶液の吸光度を測定した。結果を図 4 に示す。図 4 に示すように、吸光度は、実施例 1 に比べてかなり低いことはもちろん、比較例 1 に比べてもかなり低くなっていることが分かる。このことから、光照射処理後のナノ粒子の生成効率は不十分であると考えられる。

【0060】

実施例 2

本実施例では、図 2 の装置を用いて、以下のようにして VOPc のナノ粒子化処理を行った。

【0061】

まず XYZ ステージ 11 を動かして 10mm×10mm×40mm の石英角セルにおけるレーザ光照射部位を決定した。次いで、バナジルフタロシアニン (VOPc) の粉体を水中に懸濁したサンプル溶液 (VOPc : 0.5mg/ml) を石英角セルに 3ml 分注した。その後、実施例 1 と同じ恒温装置を用いて、サ

ンプル溶液を -5°C まで冷却凝固して凝固体を得た。

【0062】

続いて、解凍用レーザー装置12としてアルゴンイオンレーザー(514nm)を用い、上記レーザー光照射部位に解凍用レーザー光を照射した。

【0063】

次に、光捕捉用レーザー装置13としてのYAGレーザー(1064nm)を用いて、光捕捉用レーザー光を出射し、上記レーザー光照射部位に光捕捉用レーザー光を照射した。

【0064】

最後に、ナノ粒子製造用レーザー装置5としてNd:YAGレーザーの第3高調波の光(波長355nm)用いて、ナノ粒子製造用レーザー光をレーザー光照射部位に照射した。10秒間照射後、凝固体のレーザー光照射部位が透明化した。この結果は、照射レーザーの断面積を考慮して実施例1と比較すると、3mlの全被処理液を処理するために実施例1では15分間、実施例2では7～8分間で透明化処理が完了したこと、実施例1の場合よりも高効率でナノ粒子化が起こったことを示している。

【0065】

ナノ粒子化処理後は、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー及びNd:YAGレーザーの第3高調波によるレーザー光の照射を止めた。その結果、レーザー光照射部位は透明のままであった。このことから、解凍箇所の急冷により、ナノ粒子の擬似的可溶化状態が保持され、ナノ粒子の凝集は十分に防止できたものと考えられる。

【0066】

【発明の効果】

以上説明したように本発明のナノ粒子の製造方法及び製造装置によれば、被処理液の低温化により、高効率なナノ粒子化を実現できる。更に、ナノ粒子化処理後の急冷凝固により、ナノ粒子の懸濁状態の長期保持が可能となる。

また本発明のナノ粒子の保存方法によれば、ナノ粒子が懸濁された状態を長期間保存することが可能となる。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

本発明に係るナノ粒子の製造装置の一実施形態を示す概略図である。

【図 2】

本発明に係るナノ粒子の製造装置の他の実施形態を示す概略図である。

【図 3】

処理チャンバを部分的に示す斜視図である。

【図 4】

実施例 1 及び比較例 1, 2 に係る吸光度の測定結果を示すグラフである。

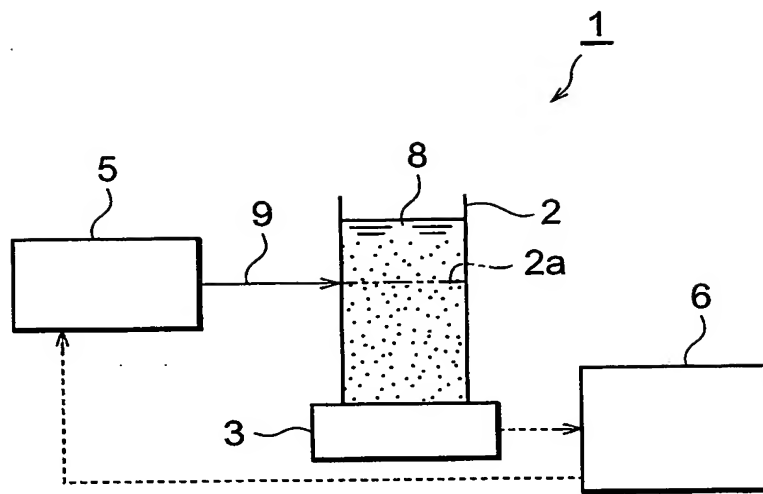
【符号の説明】

1, 10…ナノ粒子の製造装置、2…処理チャンバ、3…恒温装置（温度調整装置）、5…ナノ粒子製造用レーザー装置、12…解凍用レーザー装置、13…光捕捉用レーザー装置。

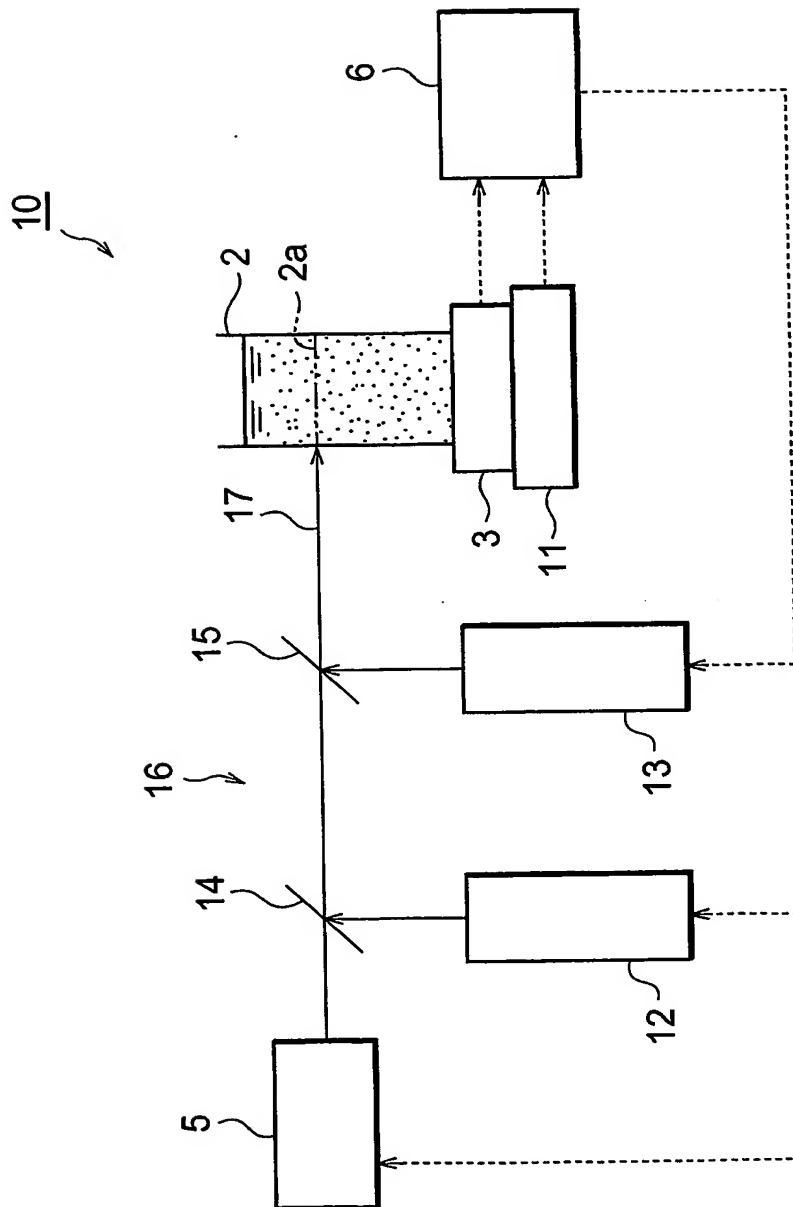
【書類名】

図面

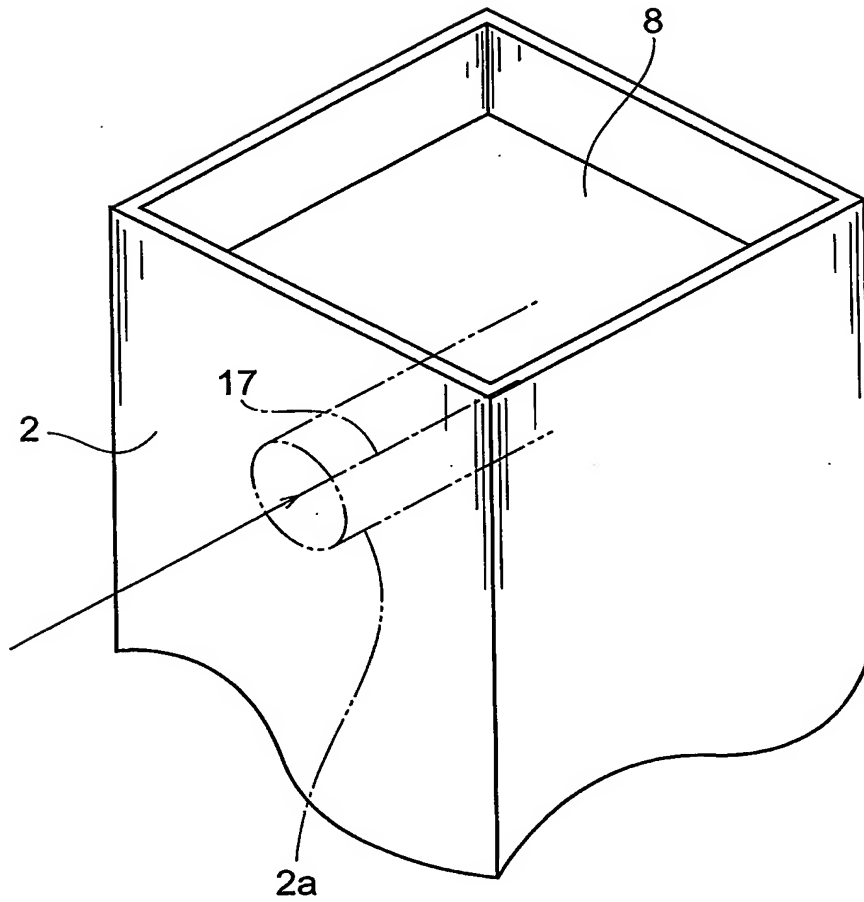
【図 1】



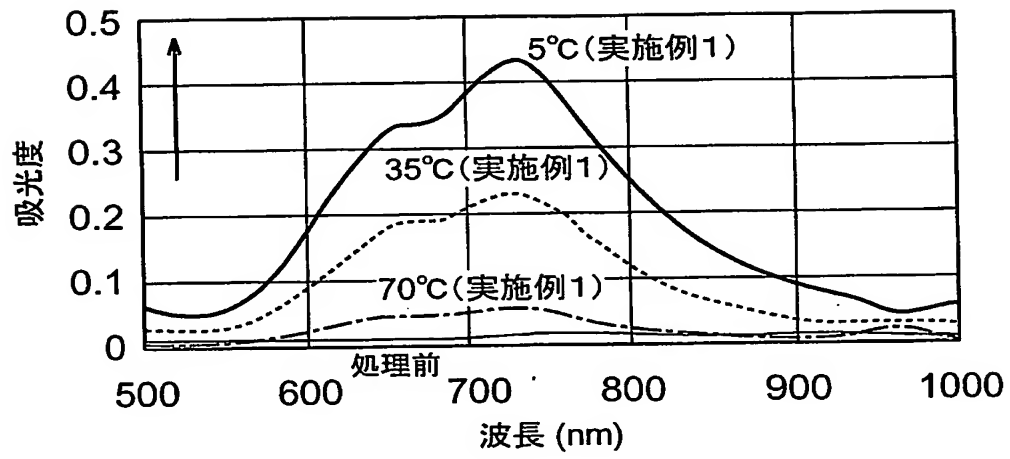
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高効率なナノ粒子化を実現できるナノ粒子の製造方法及び製造装置並びにナノ粒子の保存方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、懸濁粒子で懸濁された被処理液 8 のレーザ光照射部位 2 a にレーザ光を照射しレーザ光照射部位 2 a での懸濁粒子を粉碎してナノ粒子を製造するナノ粒子製造方法において、被処理液 8 のレーザ光照射部位 2 a を冷却する。この場合、被処理液 8 が冷却されることで各懸濁粒子が全体にわたって冷却される。この被処理液 8 の部位 2 a にレーザ光を照射すると、その部位 2 a において懸濁粒子の表面でレーザ光が吸収される。このとき、被処理液 8 は冷却されているため、レーザ光照射部位 2 a においては、懸濁粒子の内部と表面、及び懸濁粒子の表面と被処理液との間に顕著な温度差が生じ、高効率なナノ粒子化が実現される。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 5 5 9 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 6 4 3 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

静岡県浜松市市野町 1 1 2 6 番地の 1

氏 名

浜松ホトニクス株式会社